

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-197716

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| G 0 3 G                  | 9/087 |        | G 0 3 G 9/08 | 3 8 1  |
|                          | 9/08  |        |              | 3 7 4  |

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-6952

(22)出願日 平成8年(1996)1月19日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 佐藤 修二

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 松村 保雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 芹澤 学

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷現像用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 トナー粒子表面の微細な凹凸状態を制御することができ、高い転写効率、良好な転写性およびブレードクリーニング性を有する静電荷現像用トナーを製造する方法およびそれにより得られる静電荷現像用トナーを提供する。

【解決手段】本発明の静電荷現像用トナーの製造方法は、結着樹脂と着色剤を含有する混練粉碎法により得られたトナー粒子を平均粒子径0.1~0.5 $\mu$ mの無機微粒子を含有する水系媒体中に分散させる工程、該分散液を加熱して、表面平均粗さRaが10~20nmの範囲のトナー粒子を形成する工程、トナー粒子に無機微粒子をカバレッジが10~30%の範囲に付着させる工程を有する。得られる静電荷現像用トナーは、表面平均粗さRaが10~20nmの範囲のトナー粒子に、無機微粒子が10~30%のカバレッジで付着したものである。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤を含有する混練粉砕法によって得られたトナー粒子を、平均粒子径0.1～0.5 $\mu$ mの無機微粒子を含有する水系媒体中に分散させる工程、該分散液を加熱して、表面平均粗さRaが10～20nmの範囲のトナー粒子を形成する工程、トナー粒子に無機微粒子を添加して、カバレッジが10～30%の範囲に付着させる工程を有することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 結着樹脂と着色剤を含有する混練粉砕法によって得られたトナー粒子を平均粒子径0.1～0.5 $\mu$ mの無機微粒子を含有する水系媒体中に分散させ、該分散液を加熱することによって形成された表面平均粗さRaが10～20nmの範囲のトナー粒子に、無機微粒子をカバレッジが10～30%の範囲に付着させてなることを特徴とする静電荷現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤により現像する際に用いられる静電荷現像用トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等、静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤は、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤とに大別されるが、そのトナーの製造のためには、通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックス等の離型剤とともに溶融混練し、冷却後、微粉砕し、さらに分級する混練粉砕法が使用されている。これらの方法で得られたトナーには、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子を添加してトナー粒子表面に付着させることも行われている。

【0003】従来行われている混練粉砕法では、トナー粒子の形状は不定形であり、またその表面構造も不定である。これらは、使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により微妙に変化するものの、トナー粒子の形状および表面構造を意図的に制御することは困難である。また、特に粉砕性の高い材料を用いて得られたトナーの場合、現像機中における機械力等により、さらに微粉の発生を招いたり、トナー粒子の形状変化を招いたりすることがしばしばである。これらの影響により、二成分現像剤においては、発生する微粉のキャリア表面への固着により現像剤の帯電劣化が加速されたり、一成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナー飛散が生じたり、トナー粒子の形状変化による現像性の低下により画質の劣

2

化が生じたりする。また、ワックス等の離型剤を内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによっては、表面に離型剤が露出して現像に際して種々の影響を与えることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与された、やや粉砕しにくい樹脂とポリエチレンのような脆いワックスとの組み合わせを使用する場合は、トナー粒子表面にポリエチレンの露出が多くみられる。これらは定着時の離型性や感光体上からの未転写トナーのクリーニング性には有利であるもの、表層に存在するポリエチレンが機械力により容易に移行するために、現像ロール、感光体およびキャリアの表面汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。

【0004】また、トナー粒子の形状が不定形であることにより、流動性助剤の添加によって流動性が十分でなく、使用中に機械力によるトナー粒子表面の微粉がトナー凹部分に移動して、経時的に流動性が低下し、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングにより回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、さらに画質の低下を生じやすい。これらを防ぐためにさらに流動性助剤を増加すると、感光体上への黒点の発生や助剤粒子の飛散を生じるといった問題が生じる。

【0005】また、さらなる高画質化の観点からトナーの小粒径化が検討されている。これを達成するために従来の混練粉砕法ではコストの面においてインパクトが大きく、これを補うために粉砕性の良好なポリエステルやスチレンアクリル系低分子量樹脂を用いる場合には、確かに粉砕性は向上するものの上記したように、現像機中における機械力等により、トナーからの微粉の発生或いはトナーの形状変化がさらに顕在化することとなる。

【0006】小粒径化トナーを安定に効率的に生産できる方法として、懸濁重合法、分散重合法が従来から検討されており、これらの方法によれば、確かに小粒径で形状も球形のものが得られるが、形状制御性に乏しく、球形トナー特有のブレードクリーニング性に問題がある。特公平6-29979号公報には、懸濁重合法等の反応に用いる界面活性剤と分散剤の比率を特定の値とすることにより、球形とは離れた、いわゆるジャガイモ形状のトナー粒子を得ることが開示されているが、このトナーを用いて画像形成を行った場合、ブレードクリーニング性は良好であっても、トナーと感光体との間の付着力が増大して転写性が初期から低いものとなる。

【0007】これを改善するためのものとして、例えば、特開昭62-266558号公報、特開昭63-195659号公報、特開平1-257856号公報、特開平1-302270号公報等には、トナー粒子表面に、例えば無機微粒子/有機樹脂微粒子等を外添または析出させることによってブレードクリーニング性を付与させることが開示されているが、複写装置のランニングによる表面構造の変化が避けられず、ブレードクリーニ

ング性の維持が困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来より用いられてきた混練粉砕製法によるトナーおよび重合製法によるトナーにおける上記のような問題点を解消することを目的となされたものである。

【0009】すなわち、本発明の目的は、二成分現像剤としては、トナー粒子の形状および表面形状の制御により、良好な現像性、転写性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染を防止し、安定した帯電性により長寿命を提供し、一成分現像剤としては、トナー粒子の形状と表面構造の制御により、現像ロールおよび感光体の汚染を防止し、良好な現像性、転写性、クリーニング性により安定した画像維持性を実現し、また、二成分および一成分現像方式の両者において、クリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻し再使用する場合にも、高画質の画像を安定して得ることができる静電荷現像用トナーおよびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の静電荷現像用トナーの製造方法は、結着樹脂と着色剤を含有する混練粉砕法によって得られたトナー粒子を、平均粒子径0.1~0.5 $\mu$ mの無機微粒子を含有する水系媒体中に分散させる工程、該分散液を加熱して、表面平均粗さRaが10~20nmの範囲のトナー粒子を形成する工程、トナー粒子に無機微粒子を添加して、カバレッジが10~30%の範囲に付着させる工程を有することを特徴とする。

【0011】また、本発明の静電荷現像用トナーは、結着樹脂と着色剤を含有する混練粉砕法によって得られたトナー粒子を平均粒子径0.1~0.5 $\mu$ mの無機微粒子を含有する水系媒体中に分散させ、該分散液を加熱することによって形成された表面平均粗さRaが10~20nmの範囲のトナー粒子に、無機微粒子をカバレッジが10~30%の範囲に付着させてなることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の静電荷現像用トナーの製造方法において用いるトナー粒子は、結着樹脂と着色剤を用い、混練粉砕法によって得られるものであって、不定形の形状を有するものである。すなわち、結着樹脂、着色剤およびその他の成分を混合して溶融混練し、粉砕することによって得ることができる。トナー粒子の体積平均粒子径は4~10 $\mu$ mの範囲が好ましい。

【0013】本発明のトナーに使用する結着樹脂としては、公知のものであれば何なるものでも使用することができる。具体的には、熱可塑性樹脂、例えば、スチレン、バラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリ

ル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエン等のポリオレフィン類等の単量体等の重合体またはこれら2種以上を組み合わせて得られる共重合体またはこれらの混合物、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル結合系樹脂、およびこれらと前記ビニル系樹脂との混合物、あるいはこれらの共存下でビニル系単量体を重合する際に得られるグラフト重合体等を使用することができる。

【0014】着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウォッチャングレッド、パーマネントレッド、プリリアントカーミン3B、プリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコイルブルー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート等の種々の顔料、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、等の各種染料等があげられ、これらは2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0015】トナー粒子には、上記結着樹脂および着色剤の外に、必要に応じて、磁性体、帯電制御剤、離型剤等を内添剤として配合することができる。磁性体としては、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、またはこれらの金属を含む化合物等の磁性体をあげることができる。帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アゾ染料のアルミニウム、鉄、クロム等の錯体、トリフェニルメタン系顔料等、通常使用される公知の帯電制御剤をあげることができる。

【0016】離型剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ス

テアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類、カルナワバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス、ミツロウのような動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシェワックス等のような鉱物、石油系ワックス、およびそれらの変性物が使用できる。

【0017】本発明においては、上記のようにして得られた不定形のトナー粒子を、まず、平均粒子径0.1～0.5 $\mu$ mの無機微粒子を含有する水性媒体中に分散させる。水性媒体としては、水の他に、アルコール、ケトン等を水と混合して使用することができる。水性媒体に分散安定剤とし含有させる無機微粒子は、その平均粒子径が0.1～0.5 $\mu$ mの範囲にあることが必要である。平均粒子径0.1～0.5 $\mu$ mの無機微粒子は、ボールミリング等の分散方式では得難いものであるが、超音波振動を与えることによって得ることができる。なお、平均粒子径は、遠心沈降式粒度測定装置（SACP-4L、島津製作所製）により測定することができる。無機微粒子の分散粒子径が小さいほどトナー粒子表面に密に凹凸が形成されるので好ましいが、平均粒子径が0.1 $\mu$ mよりも小さい場合は、次の加熱処理により表面平均粗さが小さ過ぎるものが形成され、感光体との付着力が増大することによって転写性能が低下する。また、0.5 $\mu$ mより大きい場合には、表面平均粗さが大きいものの、表面に不均一に凹凸が形成され、また形成された凹凸も大きくなり、維持性による凹凸の変化が発生して長期のランニングによるトナー粒子の破壊および変形を抑えることはできなくなる。

【0018】本発明において使用することができる無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等があげられる。これらのうちでも、炭酸カルシウムおよびリン酸三カルシウム等は、トナー分散系において微細粒子の生成、消滅が容易であるので特に好適である。これらの無機微粒子は、通常、水性媒体に対して0.1～3重量%の範囲で添加するのが好ましい。

【0019】また、トナー粒子を容易に分散させるために、水性媒体中に界面活性剤を添加するのが好ましい。界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤が使用可能であるが、特にトナーの球形化および帯電性の点で非イオン性界面活性剤を用いることが好ましい。これらの界面活性剤の使用量は、水性媒体に対して0.001～10重量%の範囲であるこ

とが好ましい。

【0020】上記のようにしてトナー粒子を分散させた分散液は、次の工程において加熱して、表面平均粗さRaが10～20nmの範囲のトナー粒子を形成させる。分散液の加熱処理は、70～91℃の温度で40～80分間加熱することによって行うことができる。この操作により、トナー粒子は、その表面に密に凹凸が形成され、表面平均粗さRaが10～20nmの範囲のトナー粒子が形成される。ここで、トナー表面に形成された表面凹凸は中心線平均粗さRaで定義され、粗さ曲線からその中心線方向に測定長さLの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を算術平均した値である（図1参照）。本発明において、この中心線平均粗さRaは、東陽テクニカ製走査型プローブ顕微鏡システム（AFM）によって測定することができる。

【0021】上記のようにして加熱処理された分散液からトナー粒子を濾過によって分離し、水洗した後、トナー粒子に帯電性および流動性等を付与するために無機微粒子を配合して、トナー粒子表面に付着させる。本発明において使用することができる無機微粒子としては、平均粒子径5～50nmのものであって、例えば疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ、ジルコニア等があげられる。

【0022】本発明において、無機微粒子の添加量は、トナー粒子表面のX線光電子分光器（XPS）によるカバレッジ測定において、トナー粒子表面に付着している無機微粒子の割合が10～30%の範囲にあることが必要である。XPSによるカバレッジとは、X線光電子分光器（JPS-80、日本電子社製）によって測定されるものであって、全トナー粒子表面について、トナー表面に無機微粒子が付着している割合（表面の付着面積割合）を意味する。トナー粒子表面に無機微粒子が付着している割合が10%より少ない場合には、帯電性に問題があり、かぶりが発生して画質上好ましくなく、また転写性も低下し、解像性、細線再現性等が低下して高画質の画像が得られないので好ましくない。一方、その割合が30%より多い場合には、帯電性および転写性は良好であるが長期ランニング等には添加した無機微粒子が脱離し、飛散することにより、キャリア、スリーブおよび感光体の汚染が発生し、それに伴って帯電性不良、黒抜けおよび白筋等の画質欠陥を引き起こす。トナー粒子表面に無機微粒子が付着している割合（カバレッジ）を10～30%の範囲に制御することにより、これら無機微粒子の添加量を少量の範囲に抑えることができるようになる。

【0023】本発明の上記の製造方法によれば、結着樹脂と着色剤とを混練粉砕されて得られたトナー粒子を無機微粒子よりなる分散安定剤の存在する水性媒体中に分散させて、トナー粒子の加熱球形化を行うことにより、

7

ストレスによる微粉に発生が起り難いものとし、かつ水性媒体中に分散している無機微粒子の粒径を特定の範囲にまで小さくすることによって、トナー粒子の表面状態を表す表面平均粗さを微小に制御することができ、良好なトナークリーニング性が得られ、また、少量の外添剤量で十分な帯電量、帯電安定性、トナー流動性が得られる。

ポリエステル樹脂（テレフタル酸とビスフェノールA

90重量部

エチレンオキサイド付加物との重縮合物、

Mn=3000、Mw=60000、Tg=57℃)

カーボンブラック

10重量部

上記組成をバンバリーミキサーにて混練した後、ジェットミルにて微粉砕し、コールターカウンター粒度測定結果が平均粒径7.5μmのトナー粒子を得た。トナー粒子の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、規則性のない不定形をしていることが確認された。このトナー粒子200重量部を、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.1重量%、炭酸カルシウム2.0重量%を含有する水3000重量部中に分散し、均一にぬれるまでスリーワンモーターにて30分間攪拌した。ここで用いた炭酸カルシウムはあらかじめビーカーに40重量部入れ、水140重量部を加えた後、超音波洗浄機にて発振周波数26KHz、1時間分散させたものであり、分散時の粒径は0.3μmであった。その後、ウォーターバス中で攪拌しながら、※

スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体

90重量部

(共重合比80/20)

(Mn=8000、Mw=15000、Tg=62℃)

カーボンブラック

10重量部

パラフィンワックス（融点：75℃）

5重量部

上記組成をバンバリーミキサーにて混練した後、ジェットミルにて微粉砕し、コールターカウンター粒度測定結果が平均粒径8.0μmのトナー粒子を得た。トナー粒子形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、規則性のない不定形をしていることが確認された。このトナー粒子200重量部を、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.2重量%、炭酸カルシウム2.0重量%を含有する水3000重量部中に分散し、均一にぬれるまでスリーワンモーターにて30分間攪拌した。炭酸カルシウムは実施例1と同様の分散時の粒子径が0.3μmのものをを用いた。その後、ウォーターバス中で攪拌しながら、1時間で90℃まで加熱し、その状態でさらに30分間保持した後、加熱を停止し、ウォーターバス中に水を投入して2時間で25℃まで冷却した。さらに吸引濾過による純水洗浄を3回繰り返した後、乾燥機で30℃にて15%RH乾燥し、解砕した後、43μm網でふるいトナー粒子を得た。平均粒径は、8.5μmであり、走査型電子顕微鏡での観察では、トナーはほぼ球形化していることが確認された。このトナー粒子のAFMによる平均粗さRaは15★50

8

\*【0024】本発明によって製造される静電荷現像用トナーは、それ自体を一成分現像剤とし用いることができ、また二成分現像剤として、キャリアと混合して用いることもできる。

【0025】

【実施例】

\* 実施例1

※1時間で80℃まで加熱し、その状態でさらに10分間保持した後、加熱を停止し、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で25℃まで冷却した。さらに吸引濾過による純水洗浄を3回繰り返した後、乾燥機で30℃、15%RHの雰囲気下で乾燥し、解砕した後43μm網でふるい、トナー粒子を得た。平均粒径は、8.0μmであり、走査型電子顕微鏡での観察では、トナー粒子はほぼ球形化していることが確認された。このトナー粒子のAFMによる平均粗さRaは10nmであった。このトナー粒子にヘンシェルミキサーで平均粒子径16nmの疎水性シリカを0.18重量%外添した。XPSによりカバレッジを測定したところ20%であった。

【0026】実施例2

★nmであった。このトナー粒子にヘンシェルミキサーで平均粒子径16nmの疎水性シリカを0.15重量%外添した。XPSによりカバレッジを測定したところ18%であった。

実施例3

実施例1で作製した球形トナーにヘンシェルミキサーで疎水性シリカを0.25重量%外添した。XPSによりカバレッジを測定したところ30%であった。

【0027】比較例1

40 実施例1で用いた不定形トナー粒子200重量部を、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.1重量%、炭酸カルシウム2.0重量%を含有する水3000重量部中に分散し、均一にぬれるまでスリーワンモーターにて30分間攪拌した。用いた炭酸カルシウムはあらかじめガラス製ボールミル容器に40重量部入れ、水140重量部を加えた後、ステンレス鋼製メディアを入れて130rpmで4時間分散させたものであって、分散時の粒子径は0.8μmであった。その後、ウォーターバス中で攪拌しながら、1時間で80℃まで加熱し、その状態でさらに10分間保持し

た後、加熱を停止し、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で25℃まで冷却した。さらに吸引濾過による純水洗浄を3回繰り返した後、乾燥機で30℃、15%RHの雰囲気下で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるいトナー粒子を得た。平均粒径は、8.2μmであり、走査型電子顕微鏡での観察では、トナーはほぼ球形化していることが確認された。このトナー粒子のAFMによる平均粗さRaは4nmであった。このトナー粒子にヘンシェルミキサーで平均粒子径16nmの疎水性シリカを0.19重量%外添した。XPSによりカバレッジを測定したところ18%であった。

#### 【0028】比較例2

実施例1で作製した球形トナー粒子にヘンシェルミキサーで同様の疎水性シリカを0.05重量%外添した。XPSによりカバレッジを測定したところ5%であった。

#### 比較例3

実施例1で作製した球形トナー粒子にヘンシェルミキサーで同様の疎水性シリカを0.47重量%外添した。XPSによりカバレッジを測定したところ52%であった。

#### 比較例4

実施例1で用いた不定形トナー粒子にヘンシェルミキサーで同様の疎水性シリカを0.52重量%外添した。XPSによりカバレッジを測定したところ28%であった。

【0029】(トナーの測定および評価方法)以上の各実施例および比較例で得たトナーについて、V型ブレンダーによりキャリアと混合して現像剤とした。キャリアとしては、コートキャリア(平均粒径80μm、Able 1301用キャリア、富士ゼロックス社製)を用いた\*30

\*トナー濃度が5重量%となるように混合した。この現像剤について、複写機(Able 1302改造機M/C、富士ゼロックス社製)に入れ、22℃、55%RHの環境下で初期転写効率、転写性およびクリーニング性について測定し、評価を行った。

【0030】(1)転写効率の測定は、転写画像濃度に対する未転写画像濃度の比率(百分率)で行った。転写効率の評価は、各画像濃度における(現像バイアスで変化)転写効率を測定し、一定の転写画像濃度(ID=0.7)に対する転写効率で比較した。転写性の評価は、画像を25倍ルーペを用いて観察した。評価基準は、○…均一でむらがない、△…ややむらが見られる。

(2)クリーニング性は、感光体上に画像濃度0.7±0.1でソリッド画像を現像し、感光体を一回転させた場合について、次のように判定した。

○…残留トナーなく、ブレードクリーニング適性あり。  
×…残留トナーが存在し、ブレードクリーニング適性なし。

(3)帯電安定性は、高温高湿(28℃、90%RH)の環境下にてランニングテストを行い、画像の形成の初期および10万枚後について、ブローオフトライボ装置(東芝ケミカル社製)により、磁気ロール上の帯電量を測定し、その低下度合いにより判定した。

○…帯電量変化5μc/g未満

△…帯電量変化5~10μc/g未満

×…帯電量変化10μc/g以上

また、上記ランニングテストにおいて画質の維持性も観察した。

【0031】以上の結果を表1に示す。

【表1】

|      | 平均粗さ<br>Ra (nm) | XPS<br>カバレッジ<br>(%) | クリー<br>ニング性 | 転写<br>効率<br>(%) | 転写<br>性 | 帯電<br>安定性 (高温高湿)  |    | ディフェクト                               |
|------|-----------------|---------------------|-------------|-----------------|---------|-------------------|----|--------------------------------------|
|      |                 |                     |             |                 |         | トライボ<br>(初期/10万枚) | 判定 |                                      |
| 実施例1 | 10              | 20                  | ○           | 98.5            | ○       | -24.3/-24.2       | ○  |                                      |
| 実施例2 | 15              | 18                  | ○           | 97.9            | ○       | -24.7/-23.3       | ○  |                                      |
| 実施例3 | 10              | 30                  | ○           | 99.0            | ○       | -25.7/-23.5       | ○  |                                      |
| 比較例1 | 4               | 18                  | ×           | 98.1            | △       | -22.3/-19.5       | ○  | 7万より濃度低下                             |
| 比較例2 | 10              | 5                   | ○           | 90.3            | △       | -20.6/-15.5       | ○  |                                      |
| 比較例3 | 10              | 52                  | ○           | 99.2            | ○       | -33.1/-22.2       | ×  | 5千枚より黒筋発生<br>1万枚より濃度低下<br>2万枚より白抜け発生 |
| 比較例4 | 18              | 28                  | ○           | 82.3            | △       | -25.9/-14.5       | ×  | 3千枚より濃度低下                            |

#### 【0032】

【発明の効果】本発明の静電荷現像用トナーの製造方法においては、混練粉砕法等によって得られたトナー粒子を特定の分散粒径を有する無機微粒子の存在下で水性媒体に分散させ、加熱球形化することにより、トナー表面※50

※の微細な凹凸状態を特定の状態に制御できる。また、本発明によれば、トナー帯電性、流動性調節のためにトナー粒子に添加する無機微粒子の量のある特定の範囲に制御することにより、耐機械的衝撃性、高転写性、ブレードクリーニング適性を有し、長期に亘って感光体、スリ

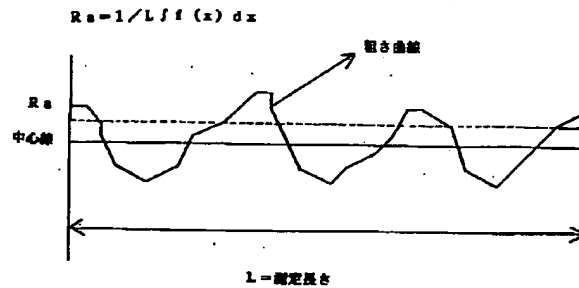
ープ、ブレード等部材およびキャリアの汚染を生じない優れたトナーを製造することができる。そして、本発明によって得られた静電荷現像用トナーは、一成分現像剤および二成分現像剤として使用することができ、極めて転写効率がよく、良好な転写性およびブレードクリーニング適性を有すると共に、長期に亘って安定した帯電電位を示し、画像欠陥のない細線再現性に優れた高品位の

画質を維持することができる。また、回収されたトナーを現像機へ戻し再使用する場合にも安定した高画質の画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 トナー粒子の表面粗さを説明するための図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 角倉 康夫  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内